

# EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(30) Anmeldenummer: **80100471.4**

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>: **C 09 B 62/01**  
**D 06 P 3/66, D 06 P 3/10**

(32) Anmeldetag: **30.01.80**

(30) Priorität: **03.02.79 DE 2904124**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**20.08.80 Patentblatt 80/17**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**CH DE FR GB IT**

(71) Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**  
**Zentrale Patentabteilung Postfach 80 03 20**  
**D-6230 Frankfurt/Main 80(DE)**

(72) Erfinder: **Kühne, Rudolf, Dr.**  
**Oestricher Weg 27**  
**D-6000 Frankfurt am Main 71(DE)**

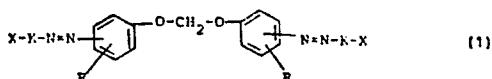
(72) Erfinder: **Hoyer, Ernst, Dr.**  
**Eptingweg 3**  
**D-6230 Frankfurt am Main 80(DE)**

(72) Erfinder: **Meininger, Fritz, Dr.**  
**Loreleistrasse 7**  
**D-6230 Frankfurt am Main 80(DE)**

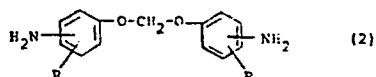
(72) Erfinder: **Fass, Rudolf**  
**Memelstrasse 28**  
**D-6233 Kelkheim (Taunus)(DE)**

(54) **Wasserlösliche, faserreaktive Disazofarbstoffe, Verfahren zu deren Herstellung und ihre Verwendung zum Färben und Bedrucken von hydroxygruppen- und carbonamidgruppenhaltigen Fasermaterialien.**

(57) Wasserlösliche Disazofarbstoffe, die faserreaktive Eigenschaften besitzen und zum Färben und Bedrucken von hydroxy- und carbonamidgruppenhaltigen Fasermaterialien geeignet sind. Die Farbstoffe besitzen die allgemeine Formel (1)



in welcher R jeweils die gleiche Bedeutung hat und für ein Wasserstoffatom oder eine Nitrogruppe steht, K den Rest einer Kupplungskomponente bedeutet, die Sulfo- und/oder Carboxygruppen enthält, und X eine faserreaktive Gruppe darstellt. Sie werden hergestellt durch Tetrazotierung einer aromatischen Diamino-Verbindung der allgemeinen Formel (2)



mit R der obengenannten Bedeutung und anschließender Kupplung mit der äquivalenten Menge einer Kupplungskomponente der allgemeinen Formel (3)



mit K und X der obengenannten Bedeutung.

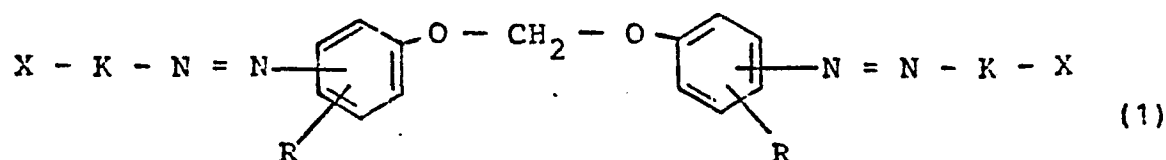
- 1 -

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT    HOE 79/F 018    Dr.ST

Wasserlösliche, faserreaktive Disazofarbstoffe, Verfahren zu deren Herstellung und ihre Verwendung zum Färben und Bedrucken von hydroxygruppen- und carbonamidgruppenhaltigen Fasermaterialien

---

- Aus den deutschen Offenlegungsschriften 26 58 329 und 26 58 472 sind bereits Bis-(aminophenoxy)-methan- und Bis-(amino-nitrophenoxy)-methan-Verbindungen als Vorprodukte für Azoverbindungen und Azoverbindungen selbst, die
- 5 diese Phenoxy-methan-derivate als Diazokomponenten enthalten, bekannt. Aus ihnen geht jedoch lediglich hervor, daß solche Bis-(aminophenoxy)-methan-Verbindungen für die Herstellung von Azopigmenten geeignet sind.
- 10 Mit der vorliegenden Erfindung wurden nunmehr wasserlösliche, faserreaktive Disazofarbstoffe gefunden, die solche Diamine als Tetrazokomponenten enthalten und die in überraschender Weise sehr gute Farbstoffeigenschaften zeigen.
- 15 Die erfindungsgemäßen Farbstoffe besitzen die allgemeine Formel (1)



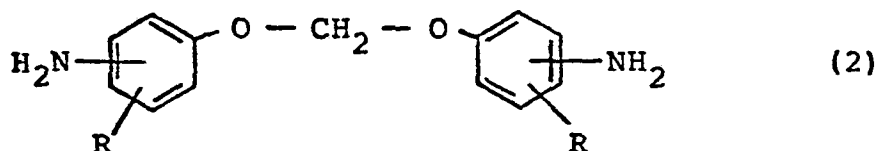
in welcher R jeweils die gleiche Bedeutung hat und für ein Wasserstoffatom oder eine Nitrogruppe steht, K den Rest einer sulfo- und/oder carboxygruppenhaltigen Kupplungskomponente bedeutet und X eine faserreaktive Gruppe darstellt.

5

Die neuen Farbstoffe der allgemeinen Formel (1) können in Form der freien Säure als auch in Form ihrer Salze vorliegen. Bevorzugt sind sie in Form der Salze, insbesondere der Alkali- und Erdalkalimetallsalze, wie der Natrium-,  
10 Kalium- und Calciumsalze. Sie finden bevorzugt in Form dieser Salze Verwendung zum Färben und Bedrucken von Fasermaterialien.

Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren  
15 zur Herstellung der neuen Farbstoffe der allgemeinen Formel (1), bei welchem man eine aromatische Diamino-Verbindung der allgemeinen Formel (2)

20



in welcher R die obengenannte Bedeutung hat, tetrazotiert und mit der äquivalenten Menge einer Kupplungskomponente der allgemeinen Formel (3)

25



mit K und X der obengenannten Bedeutung koppelt.

30 Die Tetrazotierung der Diamine der allgemeinen Formel (2) kann in üblicher Weise analog zu Tetrazotierungsreaktionen anderer bekannter Diamine ausgeführt werden; bei der Tetrazotierung liegen die eingesetzten Diamine in der Regel in Form der Salze einer anorganischen oder organischen  
35 Säure vor.

Die Kupplung der tetrazotierten Diamine mit den Kupplungs-

komponenten der allgemeinen Formel (3) wird ebenso analog lange bekannten Verfahrensweisen durchgeführt; bevorzugt erfolgt sie bei einem pH-Wert zwischen 3 und 7 und bei einer Temperatur zwischen -5°C und +30°C.

5

Diamine der allgemeinen Formel (2) sind beispielsweise:

Bis-(2-amino-phenoxy)-methan (bevorzugt als Dihydrochlorid),

Bis-(5-nitro-2-amino-phenoxy)-methan,

10

Bis-(3-amino-phenoxy)-methan,

Bis-(4-amino-phenoxy)-methan,

Bis-(3-nitro-4-amino-phenoxy)-methan,

Bis-(4-nitro-2-amino-phenoxy)-methan,

Bis-(2-nitro-4-amino-phenoxy)-methan.

15

Die Verbindungen der allgemeinen Formel (2) können beispielsweise nach dem in der deutschen Offenlegungsschrift 26 58 329 und in Helvetica Chimica Acta 41, 1783 - 1792 (1958) beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

20

Die Kupplungskomponenten der allgemeinen Formel (3) enthalten mindestens eine Sulfonsäure oder Carbonsäuregruppe. Bevorzugt enthalten sie 1 bis 3 Sulfonsäuregruppen oder eine Carbonsäuregruppe und 1 bis 3 Sulfonsäuregruppen.

25

Als Kupplungskomponenten kommen bevorzugt Verbindungen mit einer phenolischen Hydroxygruppe oder einer enolischen Hydroxygruppe in Frage, insbesondere Kupplungskomponenten aus der Pyrazolon-, der Naphthol-, der Acetoacetylarylid-, wie der Acetoacetylanilid- oder Acetoacetylnaphthylamid-

30

Reihe.

35

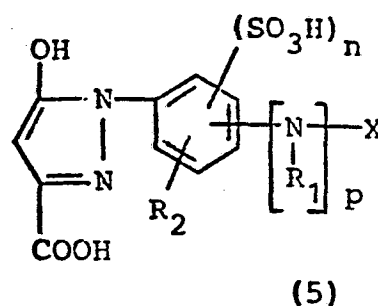
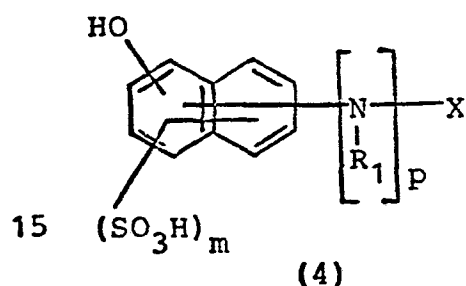
Faserreaktive Gruppen X, die in den erfindungsgemäßen Farbstoffen enthalten sind, sind die zahlreich in der Literatur bekannten faserreaktiven Reste der carbocyclischen und heterocyclischen sowie aliphatischen Reihe. Bevorzugt sind die halogensubstituierten Triazinreste, insbesondere die faserreaktiven Reste der Vinylsulfonreihe zu nennen, wobei diese eben genannten Gruppen direkt

oder über ein Brückenglied, wie beispielsweise eine niedere Alkylengruppe oder eine gegebenenfalls substituierte Amino-  
gruppe, an den aromatischen Rest des Farbstoffchromophors  
gebunden sein können.

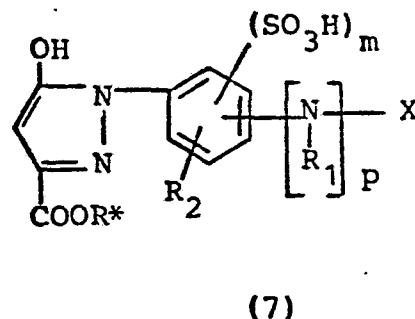
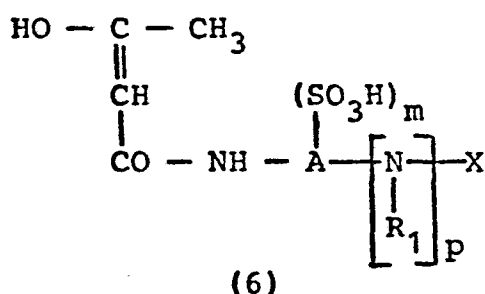
5

Kupplungskomponenten der allgemeinen Formel (3) mit einer  
faserreaktiven Gruppe X sind insbesondere die nachfolgend  
genannten Verbindungen der allgemeinen Formeln (4) bis  
(7):

10



20

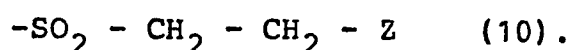
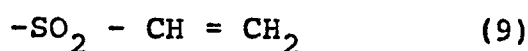
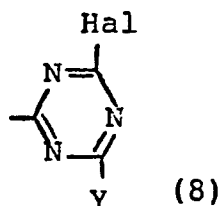


25

In diesen Formeln hat X die obengenannte Bedeutung, m steht  
für die Zahl 1 oder 2, n und p bedeuten jedes die Zahl Null  
oder 1, wobei m, n und p gleich oder verschieden vonein-  
ander sein können, R<sub>1</sub> steht für ein Wasserstoffatom oder  
30 eine niedere Alkylgruppe, wie insbesondere Methylgruppe,  
R<sub>2</sub> stellt ein Wasserstoffatom, ein Chlor- oder Bromatom,  
eine niedere Alkylgruppe, wie insbesondere Methylgruppe,  
oder eine niedere Alkoxygruppe, wie insbesondere Methoxy-  
gruppe, dar, und A bedeutet den Benzol- oder Naphthalinkern,  
35 der im Falle des Naphthalinrestes bevorzugt in  $\beta$ -Stellung  
an den Acetoacetylamid-Rest gebunden ist, und R\* bedeutet  
eine niedere Alkylgruppe, wie eine Methyl- oder Äthylgruppe,

bevorzugt eine Methylgruppe, - wobei  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R^*$  gleich oder verschieden voneinander sein können.

5 Faserreaktive Gruppen des Formelrestes X sind vorzugsweise Gruppen der allgemeinen Formeln (8) bis (10):



In diesen Formel bedeuten:

Hal ein Bromatom, vorzugsweise ein Fluor- oder Chloratom, oder die Sulfonsäuregruppe;

15 Y ein Chlor- oder Bromatom oder eine Thiogruppe der allgemeinen Formel  $-\text{S}-\text{R}'$  oder eine Äthergruppe der allgemeinen Formel  $-\text{O}-\text{R}''$ , in welchen

$\text{R}'$  niederes Alkyl oder substituiertes niederes Alkyl, wie beispielsweise durch Substituenten aus der Gruppe Hydroxy, niederes Alkoxy, Sulfato, Sulfo, Carboxy und Phenyl substituiertes niederes Alkyl, oder Phenyl oder substituiertes Phenyl, wie beispielsweise durch Substituenten aus der Gruppe Chlor, Nitro, Sulfo und Carboxy substituiertes Phenyl, oder den Benzthiazolyl(2)-Rest bedeutet, und

$\text{R}''$  ein Wasserstoffatom oder niederes Alkyl oder substituiertes niederes Alkyl, wie beispielsweise durch Substituenten aus der Gruppe Hydroxy, niederes Alkoxy, Sulfato, Sulfo, Carboxy und Phenyl substituiertes niederes Alkyl, oder Phenyl oder substituiertes Phenyl, wie beispielsweise durch Substituenten aus der Gruppe Chlor, Nitro, Sulfo und Carboxy substituiertes Phenyl, ist,

35 oder es bedeutet

Y eine Aminogruppe der allgemeinen Formel  $-\text{NR}_3\text{R}_4$ , in

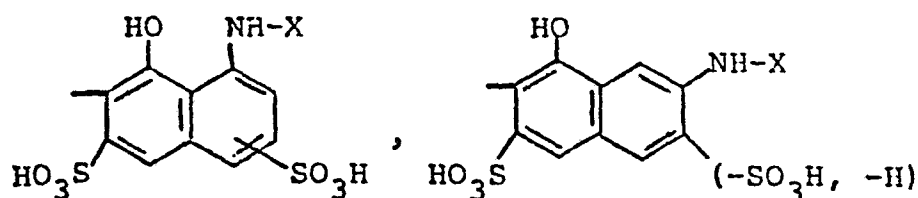
welcher

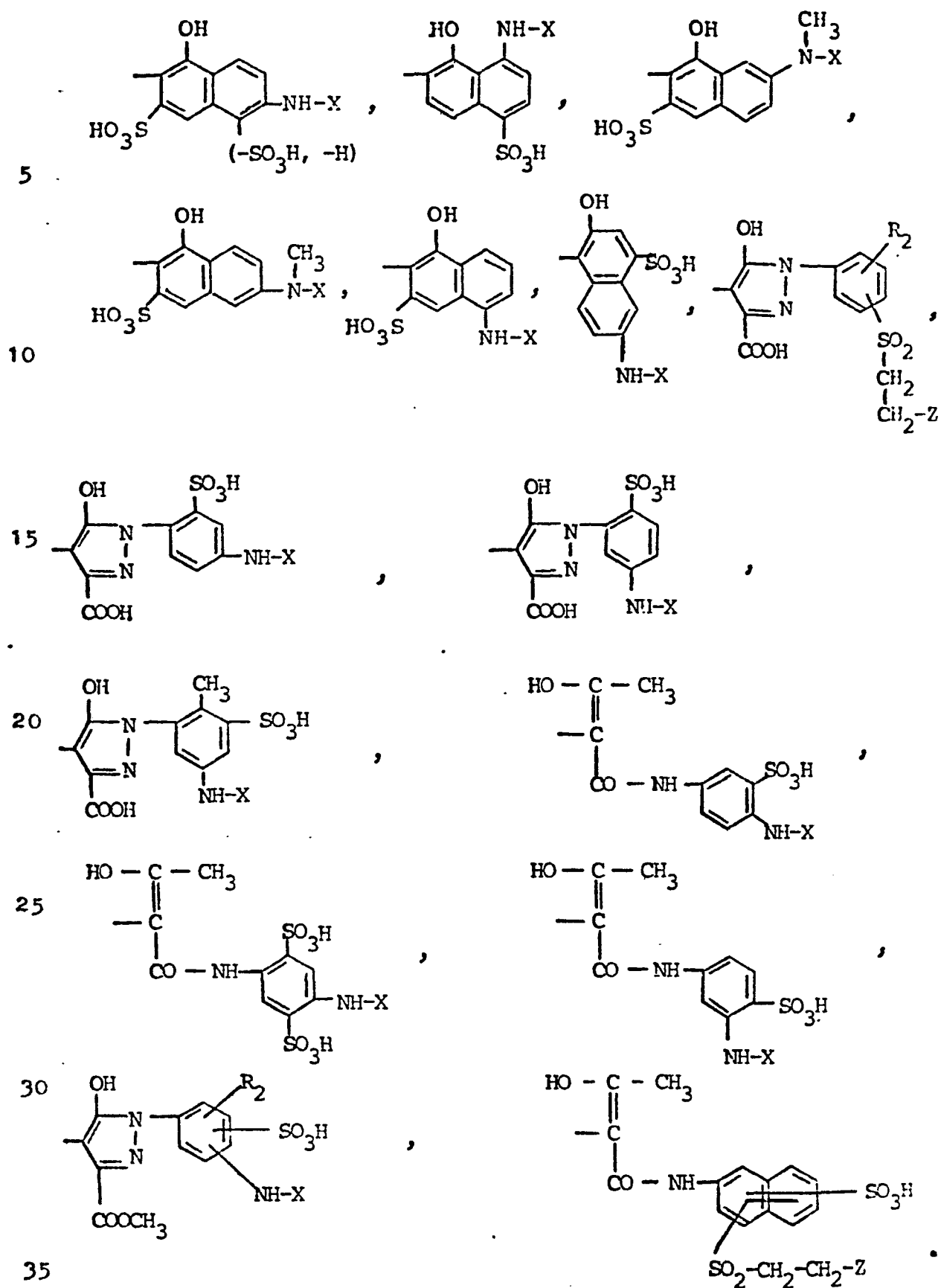
- 5  $R_3$  ein Wasserstoffatom, ein gegebenenfalls substituiertes niederes aliphatisches Rest, in gegebenenfalls substituierter araliphatisches Rest oder ein cycloaliphatisches Rest ist, wie beispielsweise ein niederes Alkylrest, der durch ein oder zwei Substituenten aus der Gruppe Hydroxy, Sulfato, niederes Alkoxy, Sulfo, Carboxy und Phenyl substituiert sein kann, oder ein Cyclohexylrest,
- 10 und
- 15  $R_4$  für ein Wasserstoffatom, einen gegebenenfalls substituierten niederen aliphatischen Rest, wie beispielsweise einen niederen Alkylrest, der durch Hydroxy, niederes Alkoxy, Sulfato, Sulfo und Carboxy substituiert sein kann, oder für einen gegebenenfalls substituierten aromatischen Rest, wie beispielsweise für einen Phenyl- oder Naphthylrest, der durch ein oder zwei Substituenten aus der Gruppe Hydroxy, Carboxy, Sulfo, Chlor,
- 20 Brom, niederes Alkyl und niederes Alkoxy und gegebenenfalls durch einen Rest der Formel (9) oder (10) substituiert sein kann, oder für einen gegebenenfalls substituierten araliphatischen Rest, wie beispielsweise einen niederen Alkylrest, der
- 25 durch Phenyl oder Naphthyl substituiert ist, oder für eine Hydroxy- oder eine niedere Alkoxygruppe oder für eine gegebenenfalls substituierte Aminogruppe, wie beispielsweise die Aminogruppe oder eine Phenylamino oder niedere Alkylaminogruppe,
- 30 steht, oder in welcher
- 35  $R_3$  und  $R_4$  zusammen mit dem Stickstoffatom einen heterocyclischen Ring mit einem Alkylrest von 2 bis 8, vorzugsweise 5 - 7 C-Atomen, oder einen einen, zwei oder drei niedere Alkylreste und 1 oder 2 Heteroatome, wie beispielsweise ein Stickstoff- oder Sauerstoffatom, enthaltenden

heterocyclischen Ring bilden, wie beispielsweise  
den Morphin-, Piperidin- oder Piperazin-Ring;  
Z eine unter der Einwirkung eines Alkalis abspaltbare  
Gruppe, vorzugsweise ein Chloratom oder die Sulfato-,  
5 Thiosulfato-, Phosphato-, Acetyloxy-, Dimethylamino-  
oder Diäthylamino-Gruppe.

Bevorzugt stellt Y ein Chlor- oder Bromatom oder eine Sulfo-  
gruppe oder einen Rest der Formel  $-S-R'$  oder  $-O-R''$   
dar, in welchen R' bevorzugt einen Phenylrest, der durch  
Chlor oder Nitro substituiert sein kann, oder einen niederen  
5 Alkylrest, der durch Hydroxy oder Carboxy substituiert sein  
kann, bedeutet und R'' bevorzugt ein Wasserstoffatom oder  
einen niederen Alkylrest oder einen Phenylrest ist,  
der durch Sulfo oder Carboxy substituiert sein kann. Der  
Formelrest Y bedeutet weiterhin bevorzugt eine Aminogruppe  
10 der Formel  $-NR_3R_4$ , in welcher  $R_3$  bevorzugt ein Wasser-  
stoffatom oder eine niedere Alkylgruppe bedeutet, die  
durch eine Carboxy- oder Sulfogruppe substituiert sein kann,  
und in welcher  $R_4$  bevorzugt ein Wasserstoffatom oder eine  
niedere Alkylgruppe bedeutet, die durch eine Hydroxy-,  
15 Sulfato-, Carboxy-, Sulfo-, niedere Alkoxy-Gruppe, einen  
Phenylrest oder einen Cyclohexylrest substituiert sein kann  
und  $R_4$  weiterhin bevorzugt einen Phenylrest bedeutet, der  
durch Substituenten aus der Gruppe Carboxy, Sulfo, Methyl,  
Äthyl, Methoxy, Äthoxy, Chlor und Hydroxy substituiert sein  
20 kann und gegebenenfalls weiterhin durch einen faserreakti-  
ven Rest der Formel (9) oder (10) substituiert sein kann,  
und  $R_4$  weiterhin bevorzugt einen Naphthylrest darstellt,  
der durch 1 oder 2 Sulfogruppen substituiert sein kann und  
ebenso durch einen faserreaktiven Rest der Formel (9)  
25 oder (10) substituiert sein kann.

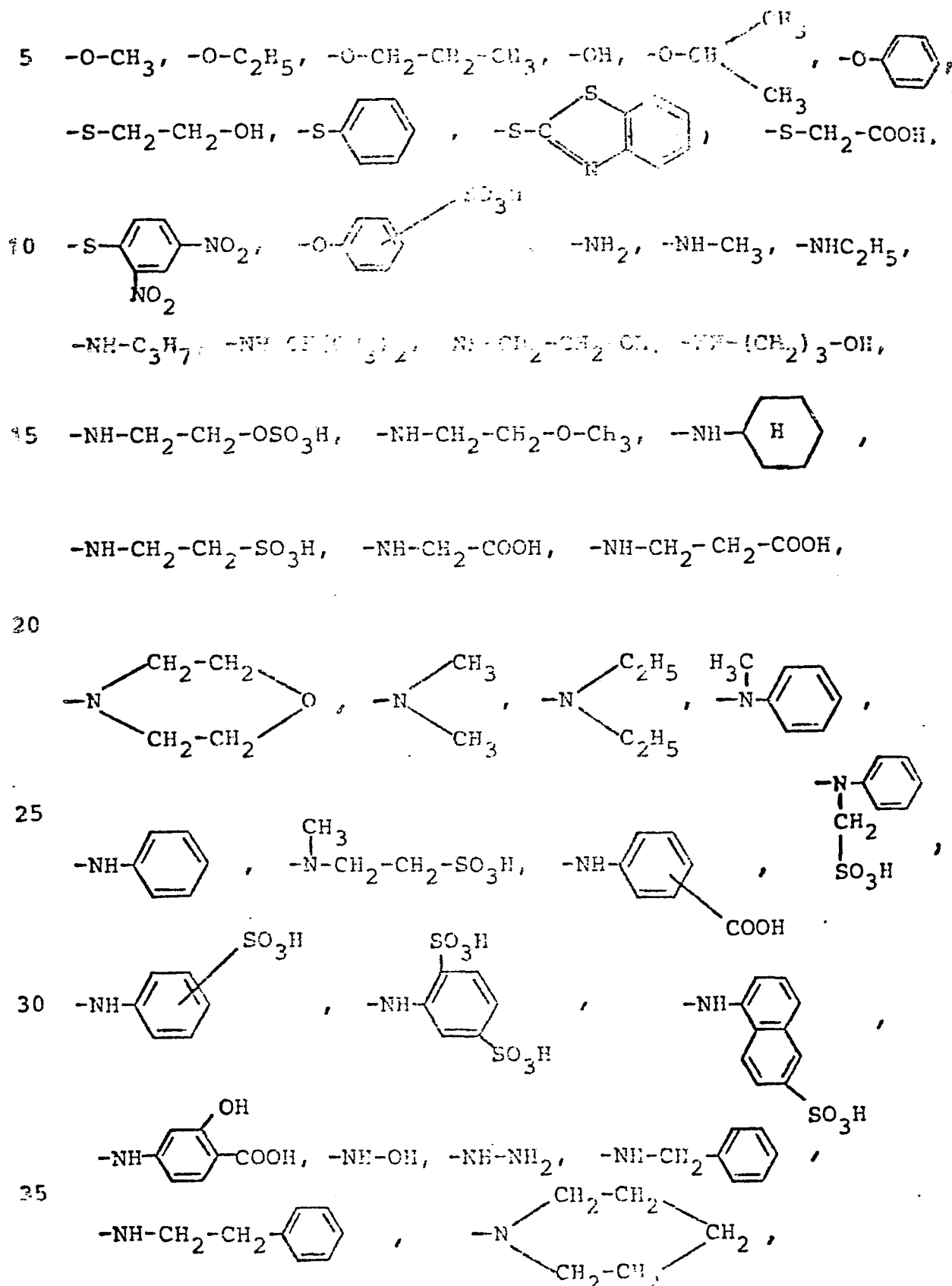
Von den Resten der Kupplungskomponenten mit einer faser-  
reaktiven Gruppe X der allgemeinen Formel (3), die in den  
erfindungsgemäßen Farbstoffen der allgemeinen Formel (1)  
30 enthalten sind, sind beispielsweise die folgenden Reste  
entsprechend den allgemeinen Formeln  $-K-X$  bzw.  $X-K$  :

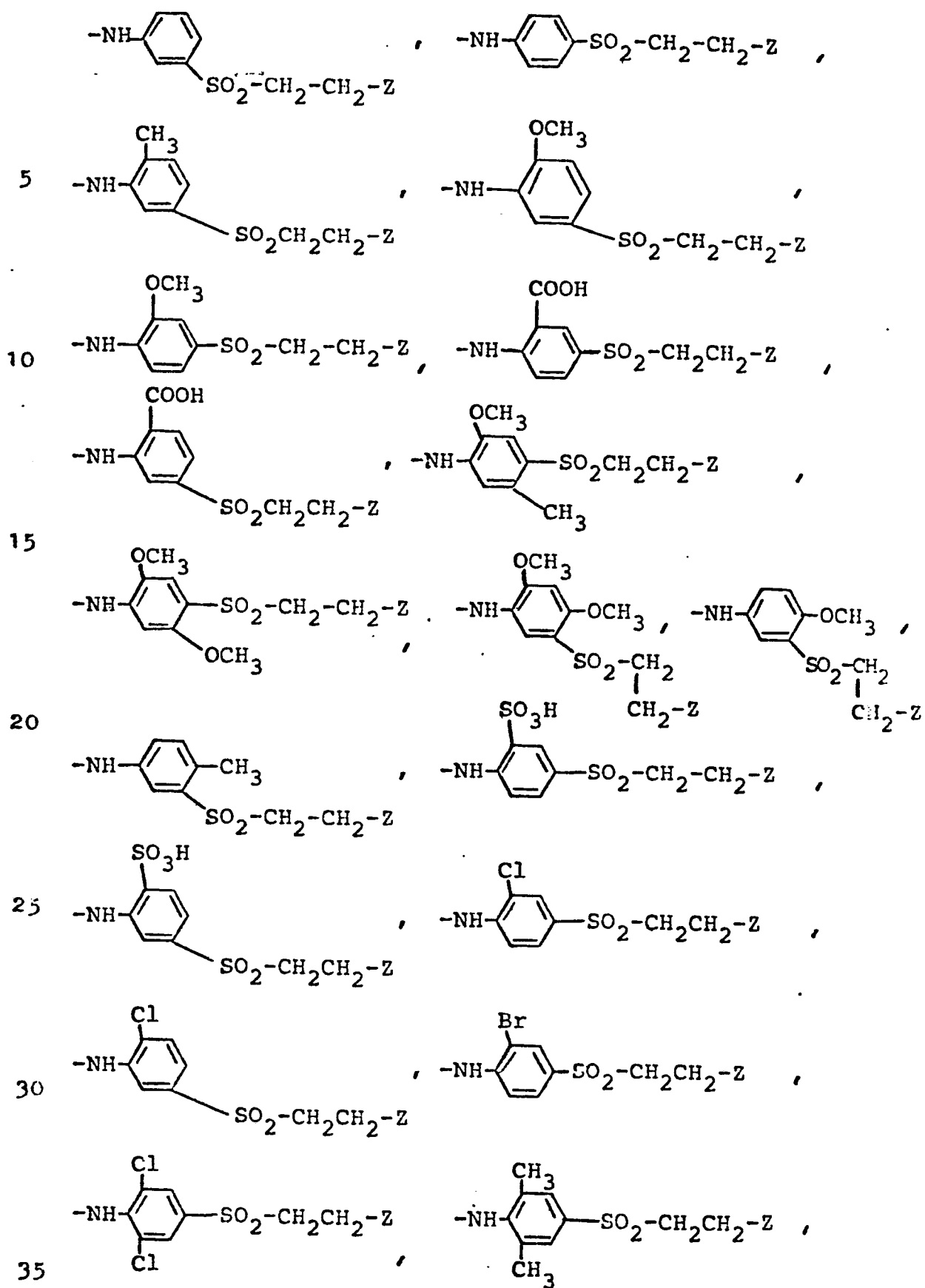


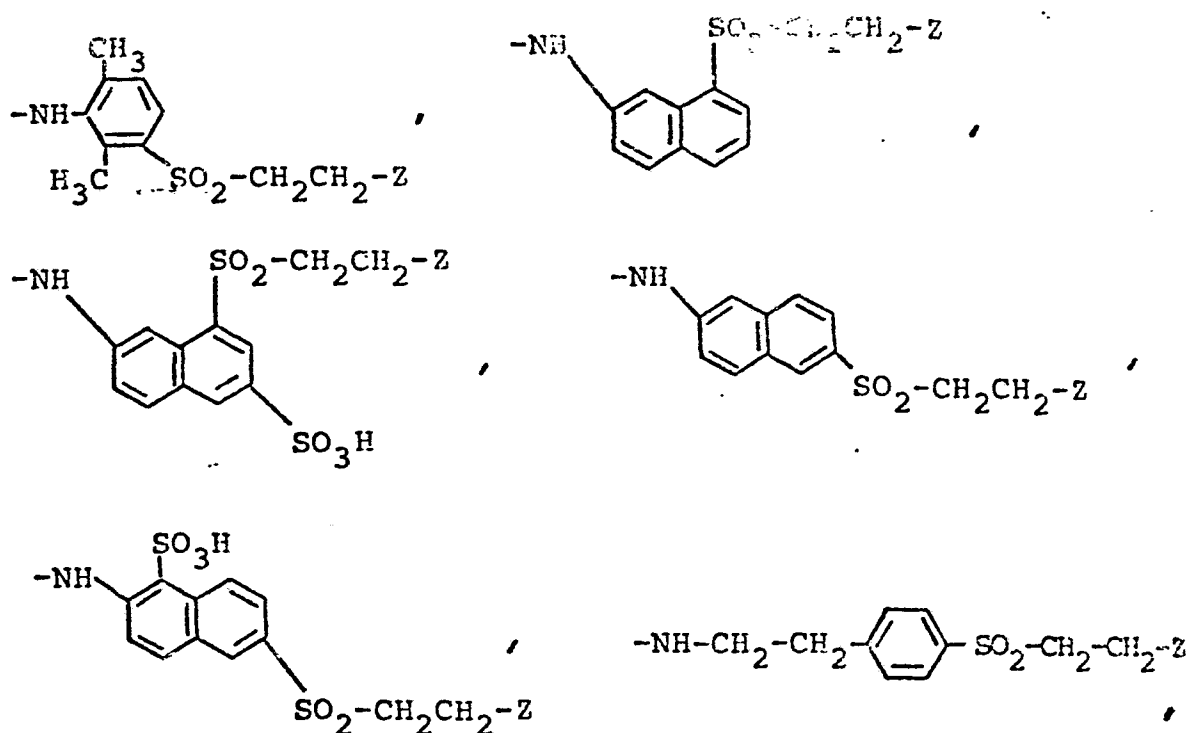


In diesen Formeln haben X, Z und R<sub>2</sub> die obengenannten Bedeutungen.

Neben dem Chlor- und Bromatom und der Sulfogruppe sind für den Substituenten Y im Triazinrest der allgemeinen Formel (8) insbesondere die folgenden Gruppen bevorzugt zu nennen:







worin Z die obengenannte Bedeutung hat.

- 20 In den obengenannten Formelresten der Kupplungskomponenten, die in den erfindungsgemäßen Farbstoffen enthalten sind und in welchen die faserreaktive Gruppe  $-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Z}$  gebunden enthalten, und in den obengenannten Formelresten, die für den Substituenten Y stehen und den faserreaktiven
- 25 Rest der Formel  $-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Z}$  gebunden enthalten, können anstelle dieses faserreaktiven Restes der allgemeinen Formel (10) die Vinylsulfonylgruppe als faserreaktiven Rest gebunden enthalten.
- 30 Die Kupplungskomponenten der allgemeinen Formel (3) können beispielsweise nach den in den deutschen Patentschriften 485 185, 925 121, 1644 157 und 1 265 698 angegebenen Verfahrensweisen hergestellt werden.
- 35 Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist das Färben und Bedrucken von hydroxygruppenhaltigen und carbonamidgruppenhaltigen Fasermaterialien mit den erfindungsgemäßen Farbstoffen der allgemeinen Formel (1)

sowie solche Fasermaterialien, die mit einem Farbstoff der allgemeinen Formel (1) gefärbt oder bedruckt wurden. Unter hydroxygruppenhaltigen Fasern werden vorzugsweise natürliche und regenerierte Cellulosefasermaterialien verstanden, insbesondere Baumwolle und regenerierte Cellulose, aber auch andere Pflanzenfasern, wie Leinen, Hanf, Jute. Carbonamidgruppenhaltige Fasermaterialien sind vor allem native, regenerierte oder synthetische Polyamidfasermaterialien, ebenso synthetische Polyurethanfasermaterialien. Natürliche Polyamidfasermaterialien sind beispielsweise Wolle und andere Tierhaare sowie Seide; von den synthetischen Polyamidfasermaterialien sind bevorzugt solche aus Polyamid-6.6, Polyamid-6, Polyamid-11 und Polyamid-4 zu nennen. Die erfindungsgemäßen Farbstoffe lassen sich auf den genannten Substraten nach den für Reaktivfarbstoffe bekannten Anwendungstechniken applizieren. So erhält man mit ihnen auch Cellulosefasern nach dem Ausziehverfahren aus langer Flotte unter Verwendung der verschiedensten Alkalizusätze sehr gute Farbausbeuten.

20

Nach den Klotzverfahren werden auf Cellulosefasern ebenfalls ausgezeichnete Farbausbeuten erhalten, wobei durch Verweilen bei Raumtemperatur, durch Dämpfen oder mit Trockenhitze fixiert werden kann.

25

Nach den üblichen Druckverfahren für Cellulosefasern, - einphasig in Anwesenheit von Natriumbicarbonat oder anderer säurebindender Mittel in der Druckpaste und anschließendem Dämpfen bei 101 bis 103°C, oder zweiphasig mit neutraler oder schwach saurer Druckpaste gedruckt und dann entweder durch ein heißes, elektrolythaltiges alkalisches Bad geführt oder aber mit einer alkalischen elektrolythaltigen Klotzflotte überklotzt und dann durch Verweilen, Dämpfen oder Trockenhitze entwickelt, - erhält man ebenfalls farbstarke Drucke mit gutem Stand der Konturen und einem klaren Weißfond. Der Ausfall der Drucke ist von wechselnden Fixierbedingungen nur wenig abhängig. Sowohl in der

35

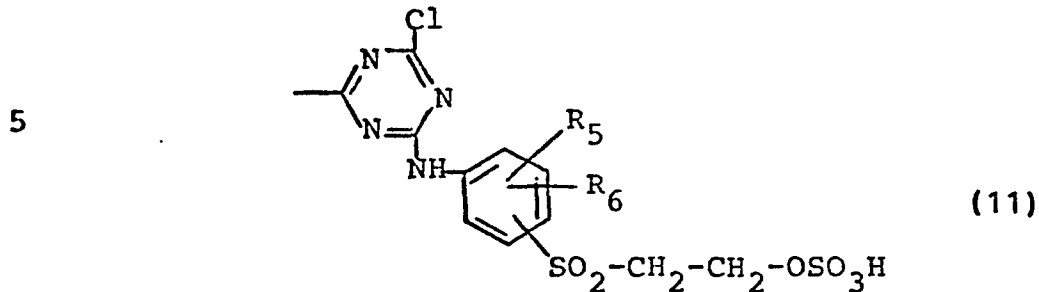
Färberei als auch in der Druckerei sind die mit den erfindungsgemäßen Farbstoffen erhaltenen Fixierungsgrade außergewöhnlich hoch.

Die Echtheiten der auf Cellulosefasern mit Hilfe der erfindungsgemäßen Farbstoffe erhaltenen Färbungen und Drucke sind beachtlich. Dies gilt sowohl für die wichtigsten Fabrikations- als auch für die wichtigsten Gebrauchsechtheiten. Besonders sind hier die Lichtechtheit, Naßechtheiten, wie Waschechtheiten, Walkechtheiten, Wasserechtheit, Seewasserechtheit, Überfärbeecktheit und Schweißechtheiten, sowie die Plissierechtheit, Bügelechtheit und Reibecktheit zu erwähnen.

Die Färbungen auf Polyamidfasern werden üblicherweise aus saurem Milieu ausgeführt. So kann man beispielsweise dem Färbebad Essigsäure oder Essigsäure und Ammoniumacetat zufügen, um den gewünschten pH-Wert zu erhalten. Zwecks Erreichung einer brauchbaren Egalität der Färbungen empfiehlt sich ein Zusatz an üblichen Egalisierungsmitteln, beispielsweise auf Basis eines Umsetzungsproduktes von Cyanurchlorid mit der dreifach molaren Menge einer Aminobenzol- und/oder einer Aminonaphthalinsäure und/oder auf Basis eines Umsetzungsproduktes von beispielsweise Stearylamin mit Äthylenoxid. Die Färbungen können sowohl bei Siedetemperatur als auch bei Temperaturen bis zu 120°C, wie bei 110 bis 120°C, ausgeführt werden.

Von den erfindungsgemäßen Farbstoffen der allgemeinen Formel (1) sind weiterhin diejenigen Farbstoffe, die als faserreaktiven Rest einen halogenhaltigen Triazinrest enthalten, diejenigen erfindungsgemäßen Farbstoffe als besonders bevorzugt zu nennen, bei denen in dem faserreaktiven Rest der allgemeinen Formel (8) die Substituenten Hal und Y beide für ein Chloratom oder der Substituent Hal für ein Chlor- oder Fluoratom und der Substituent Y jeweils die obengenannte Bedeutung, insbesondere bevorzugte Bedeutung hat, oder in welchen der faserreaktive Rest

der allgemeinen Formel (8) für die Gruppe der allgemeinen Formel (11)



10 steht, in welcher  $R_5$  ein Wasserstoffatom oder ein Chlor- oder Bromatom oder eine Methyl-, Methoxy-, Carboxy- oder eine Sulfogruppe und  $R_6$  ein Wasserstoffatom oder ein Chloratom oder eine Methyl- oder Methoxygruppe bedeuten.

15 Die im Vorstehenden genannten Bezeichnungen "niedere" bedeuten, daß diese Gruppen oder Verbindungen einen Alkylrest von 1 bis 4 C-Atomen enthalten bzw. daraus bestehen.

In den folgenden Beispielen sind die Farbstoffformeln der Einfachheit halber in Form ihrer freien Säuren geschrieben.

20 Die Farbstoffe liegen in der Regel als deren Alkali- und ggf. Erdalkalisalze vor, die Ausbeuten sind jedoch auf die freie Säure der Farbstoffe berechnet. - Die Teile stellen Gewichtsteile dar, sofern nicht anders vermerkt.

25 Sie verhalten sich zu den Raumteilen (Volumenteilen) wie das Kilogramm zum Liter. Die Prozentangaben beziehen sich auf Gewichtsprozente, sofern nicht anders vermerkt.

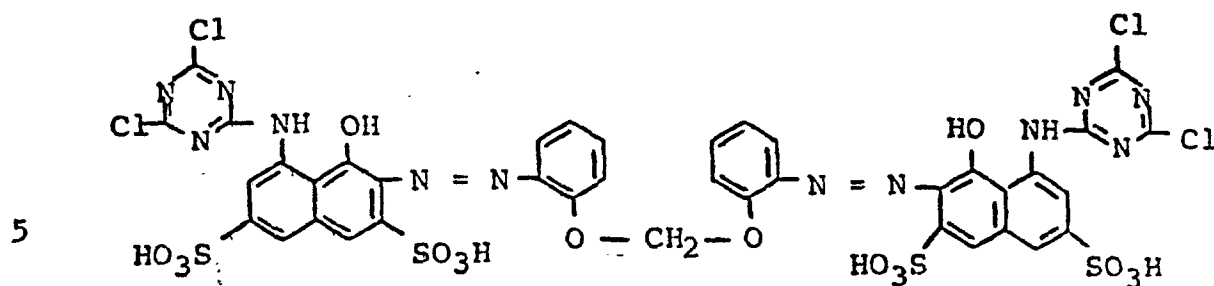
Beispiel 1:

Eine Lösung aus 19,5 Teilen Cyanurchlorid in 100 Volumenteilen Aceton wird unter guter Rührung in ein Gemisch aus 200 Teilen Wasser und 200 Teilen Eis einfließen lassen.

- 5 Bei einer Temperatur von 0 bis 5°C läßt man eine wäßrige Lösung mit einem pH-Wert von 5 aus 31,5 Teilen 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure und 3,7 Teilen Natriumcarbonat in 200 Teilen Wasser in die Cyanurchlorid-Suspension einlaufen, wobei der pH-Wert mittels etwa 10 Teilen Natrium-
- 10 bicarbonat bei 2,5 bis 3,5 gehalten wird. Das Reaktionsgemisch wird bei 0 bis 5°C weiterhin eine Stunde gerührt und sodann langsam in eine Tetrazoniumsalzlösung gegeben, die wie folgt hergestellt wurde:

- 15 15,16 Teile Bis-(2-amino-phenoxy)-methan-dihydrochlorid, in 200 Teilen Wasser und 25 Volumenteilen einer 31 %igen Salzsäure gelöst, werden bei 0 bis 5°C durch langsame Zugabe von 200 Volumenteilen 5n-Natriumnitritlösung tetrazotiert. Anschließend wird noch eine Stunde weiterhin bei 0 bis 5°C gerührt, danach überschüssige salpetrige Säure
- 20 mit wenig Amidosulfonsäure zerstört. Die Tetrazoniumsalzlösung wird sodann mit Natriumbicarbonat auf einen pH-Wert von 5,5 eingestellt.

- Nach dem Zusammengeben der Tetrazoniumsalzlösung und der
- 25 Kupplungslösung rührt man zur Beendigung der Kupplung noch 14 Stunden bei einer Temperatur von etwa 20 - 25°C und hält hierbei den pH-Wert durch portionsweise Zugabe von insgesamt etwa 17 Teilen Natriumbicarbonat zwischen 5,5 und 6,5. Der erhaltene Farbstoff wird durch Sättigen
- 30 der Lösung mit Natriumchlorid ausgefällt, abgesaugt und bei 60°C unter reduziertem Druck getrocknet. Nach dem Mahlen erhält man 110 Teile eines rotbraunen Pulvers, das 51,2 Teile des Farbstoffes der Formel (geschrieben in Form der freien Säure) enthält:

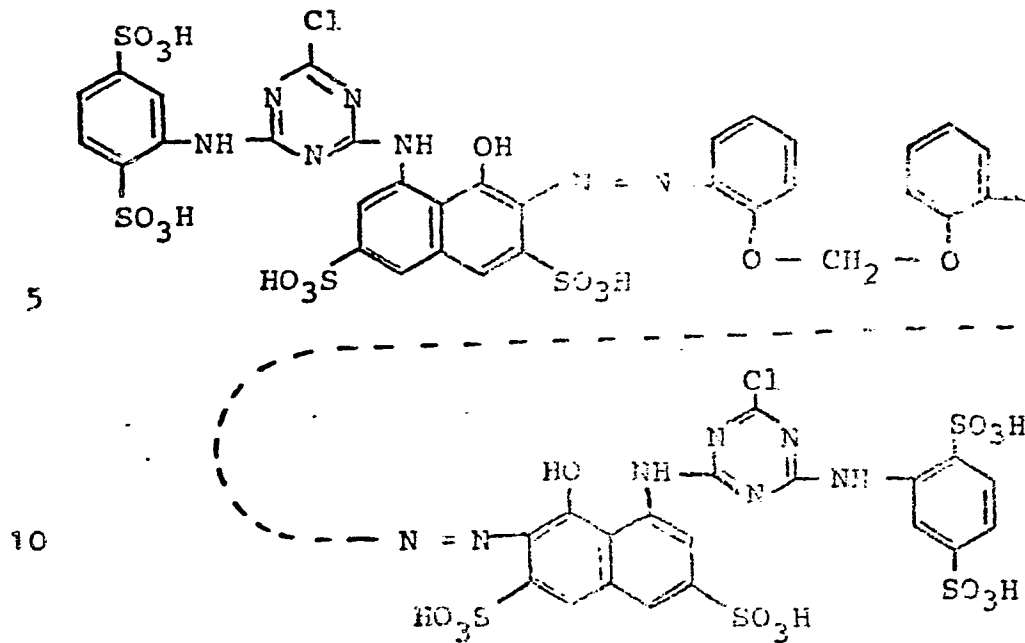


10 Dieser Farbstoff färbt nach den für Reaktivfarbstoffe üblichen Verfahrensweisen des Färbens oder Bedruckens und Fixierens Cellulosefasermaterialien in bläustichig roten Nuancen mit sehr guten Naßechtheiten.

#### 15 Beispiel 2:

Man setzt 19,5 Teile Cyanurchlorid mit 31,5 Teilen 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure, wie in Beispiel 1 beschrieben um und gibt zu der so erhaltenen Lösung eine neutrale Lösung von 25,6 Teilen Anilin-2,5-disulfonsäure und 9,0 Teilen Natriumcarbonat in 150 Teilen Wasser. Das Gemisch wird bei einer Temperatur von etwa 20 - 25°C und bei einem pH-Wert von 5,5 bis 6,5 mehrere Stunden lang gerührt.

25 Sodann läßt man die Lösung dieser Kupplungskomponente in die in Beispiel 1 beschriebene Tetrazoniumsalzlösung einfließen und rührt danach bei Einhaltung eines pH-Wertes von 5,5 bis 6,5 12 Stunden lang nach (der pH-Wert wird durch portionsweise Zugabe von insgesamt 11 Teilen Natriumbicarbonat gehalten). Nach beendeter Kupplung werden 30 5,0 Teile Kieselgur zugesetzt, die Lösung auf 60°C erwärmt und abfiltriert. Die erhaltene Farbstofflösung wird unter reduziertem Druck bei 55 - 60°C zur Trockne eingedampft. Es werden 136 Teile eines braunen Farbstoffpulvers erhalten, das 85 Teile des Farbstoffes der Formel (ge- 35 schrieben in Form der freien Säure)



enthält. Dieser Farbstoff färbt nach für Reaktivfarbstoffe üblichen Applikations- und Fixierverfahren Cellulosefasermaterialien in blaustichig roter Nuance von sehr guten Echtheiten.

### Beispiel 3:

20 Zu der in Beispiel 1 beschriebenen Lösung des Umsetzungproduktes aus Cyanurchlorid mit 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure wird eine neutrale Lösung von 28,3 Teilen Anilin-4-β-sulfatoäthylsulfon und 10,4 Teilen Natriumbicarbonat in 200 Teilen Wasser zulaufen lassen die Reaktion wird unter Rühren innerhalb von mehreren Stunden bei einer Temperatur von 18 - 20°C zu Ende geführt, wobei der pH-Wert durch portionsweise Zugabe von etwa 8, Teilen Natriumbicarbonat auf 5,5 bis 6,5 gehalten wird.

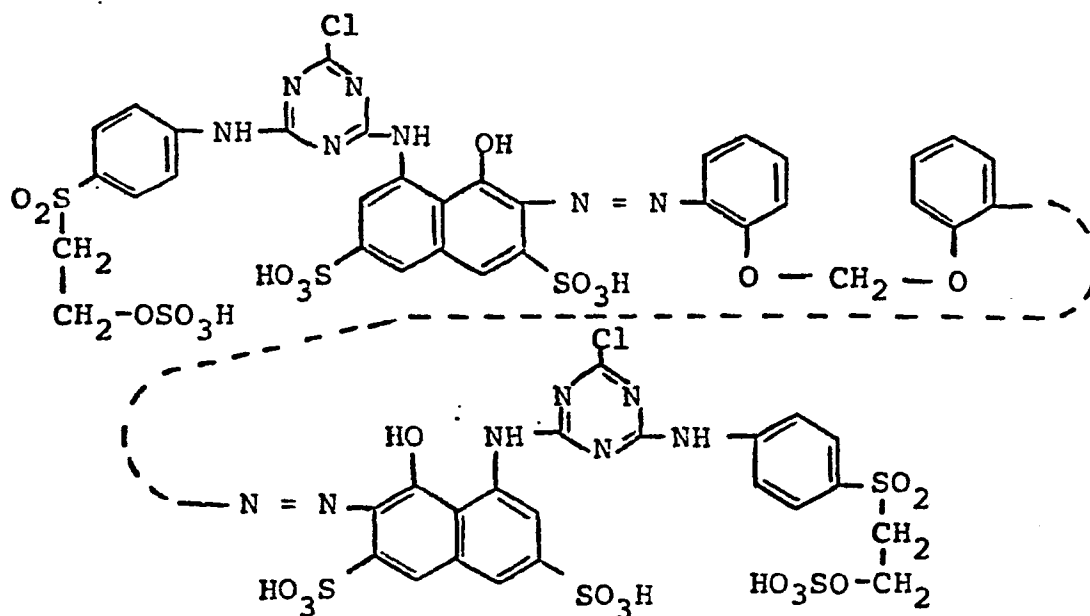
Anschließend wird diese Lösung der Kupplungskomponente in die in Beispiel 1 beschriebene Tetrazolumsalzlösung einfließen lassen und die Kupplung unter Rühren während mehrerer Stunden bei einem pH-Wert von 5,5 bis 6,5 und bei einer Temperatur von 18 - 20°C durchgeführt, wobei durch portionsweise Zugabe von insgesamt 10 Teilen Natriumbicarbonat der angegebene pH-Wert gehalten wird. Diese Farbstofflösung wird sodann mit 5 Teilen Kieselgur geklärt, das Filtrat bei einer Temperatur von 15 - 60°C unter redu-

ziertem Druck zur Trockne eingedampft. Nach dem Mahlen erhält man 101 Teile eines braunen Farbstoffpulvers, das 75,3 Teile des Farbstoffes der Formel (geschrieben in Form der freien Säure)

5

10

15



enthält. Dieser Farbstoff färbt nach den für faserreaktive Farbstoffe üblichen Anwendungs- und Fixierverfahren Polyamidfasermaterialien, insbesondere aber Cellulosefasermaterialien mit sehr guten Echtheiten in bläustichig roten Nuancen.

25

#### Beispiel 4:

Man läßt die in Beispiel 1 beschriebene Tetrazoniumsalzlösung bei einer Temperatur von 0 - 5°C und einem pH-Wert von 5,5 bis 6,0 in eine Kupplungslösung einlaufen, die wie folgt hergestellt wird:

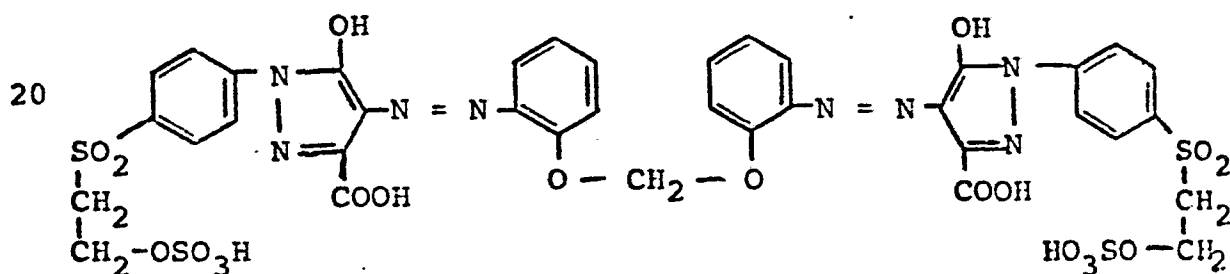
30

33,2 Teile 1-(4'-β-Hydroxyäthylsulfonyl-phenyl)-pyrazolon(5)-3-carbonsäure werden bei etwa 20°C innerhalb von 2 Stunden in 33 Volumenteile einer 100 %igen Schwefelsäure eingetragen, das Ganze 2 Stunden lang bei 20 - 22°C gerührt. Die erhaltene Lösung wird auf 200 Teile Eis gegeben und vorsichtig bei einer Temperatur von 0 - 5°C mit etwa 110 Teilen Natriumbicarbonat auf einen pH-Wert

35

von 5,5 bis 6,0 gestellt. Das auskristallisierte Natriumsulfat wird abgesaugt, dreimal mit kaltem Wasser nachgewaschen, Filtrat und Waschwasser werden zusammengegeben und als oben erwähnte Lösung der Kupplungskomponente eingesetzt.

Bei der Kupplungsreaktion wird nicht gekühlt, so daß sich die Temperatur des Kupplungsgemisches auf eine Temperatur von etwa 20 - 25°C erhöht; der pH-Wert wird durch Zugabe von wenig Natriumbicarbonat auf 5,5 bis 6,0 gehalten. Nach etwa 12stündiger Kupplungsreaktion wird der Farbstoff mit Natriumchlorid ausgefällt, abgesaugt und unter reduziertem Druck getrocknet. Nach dem Mahlen erhält man 97 Teile eines gelbbraunen Pulvers, das 48 Teile eines gelbbraunen Pulvers, das 48 Teile der Verbindung der Formel (in Form der freien Säure geschrieben)



enthält. Dieser Farbstoff färbt nach den für faserreaktive Farbstoffe üblichen Applikations- und Fixierverfahren Cellulosefasermaterialien in rotstichig gelben Nuancen mit sehr guten Allgemeinechtheiten.

30

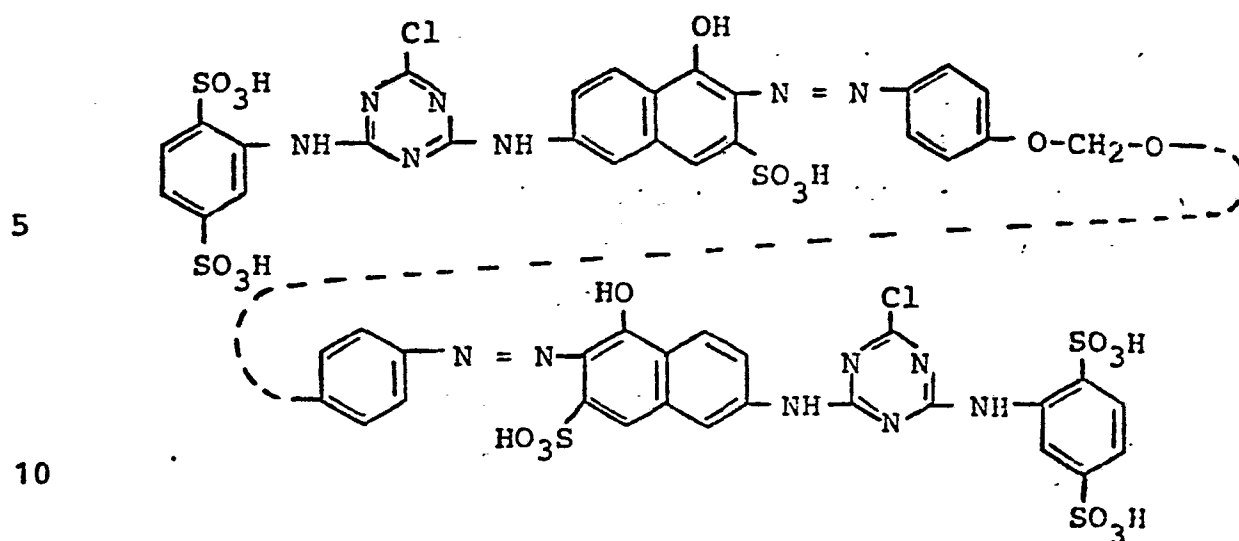
#### Beispiel 5:

Eine Lösung aus 19,5 Teilen Cyanurchlorid in 100 Volumenteilen Aceton werden unter guter Rührung in ein Gemisch aus 200 Teilen Wasser und 200 Teilen Eis einfließen lassen. Unter Einhaltung eines pH-Wertes von 2,5 bis 3,5 durch portionsweise Zugabe von insgesamt 10 Teilen Natriumbicarbonat wird unter gutem Rühren eine Lösung von 25,6

Teilen Anilin-2,5-disulfonsäure und 9,0 Teilen Natriumcarbonat in 150 Teilen Wasser zugegeben. Nach etwa 100 Minuten ist eine praktisch klare Lösung entstanden, zu der man eine Lösung von 24,2 Teilen 2-Amino-5-naphthol-7-sulfonsäure und 7 Volumenteilen einer 33 %igen Natronlauge in 250 Teilen Wasser unter Einhaltung eines pH-Wertes von 5,5 bis 6,0 zugibt; man rührt einige Stunden bei einer Temperatur von 15 - 18°C nach und hält hierbei den angegebenen pH-Wert mittels Natriumcarbonat. Die so erhaltene Lösung der Kupplungskomponente wird anschließend langsam in eine Tetrazoniumsalzlösung gegeben, die wie folgt hergestellt wird:

10,2 Teile Bis-(4-amino-phenoxy)-methan werden in 200 Teilen Wasser und 30 Volumenteilen 31 %iger Salzsäure suspendiert; 50 Teile Eis werden zugegeben und diese Suspension mit 20 Volumenteilen 5n-Natriumnitritlösung bei einer Temperatur von 0 - 5°C tetrazotiert. Die so erhaltene Tetrazoniumsalzlösung wird mit wenig Amidosulfonsäure von überschüssiger salpetriger Säure zerstört. Sie wird dann mit etwa 9 Teilen Natriumbicarbonat auf einen pH von 5,5 bis 6,0 gestellt.

Die Kupplung erfolgt bei einem pH-Wert von 5,5 bis 6,0 während etwa 16 Stunden, innerhalb derer insgesamt 11,2 Teile Natriumbicarbonat zur Einhaltung des pH-Wertes portionweise zugegeben werden. Anschließend wird die Farbstofflösung auf 60 - 65°C erwärmt, mit 5 Teilen Kieselgur versetzt, verrührt und geklärt. Aus dem Filtrat wird der Farbstoff mittels Natriumchlorid ausgefällt und die Suspension nach Erkalten filtriert, der Rückstand bei 60°C unter reduziertem Druck getrocknet. Nach dem Mahlen erhält man 171 Teile eines braunen Farbstoffpulvers, das 71 Teile des Farbstoffes der Formel (geschrieben in Form der freien Säure)



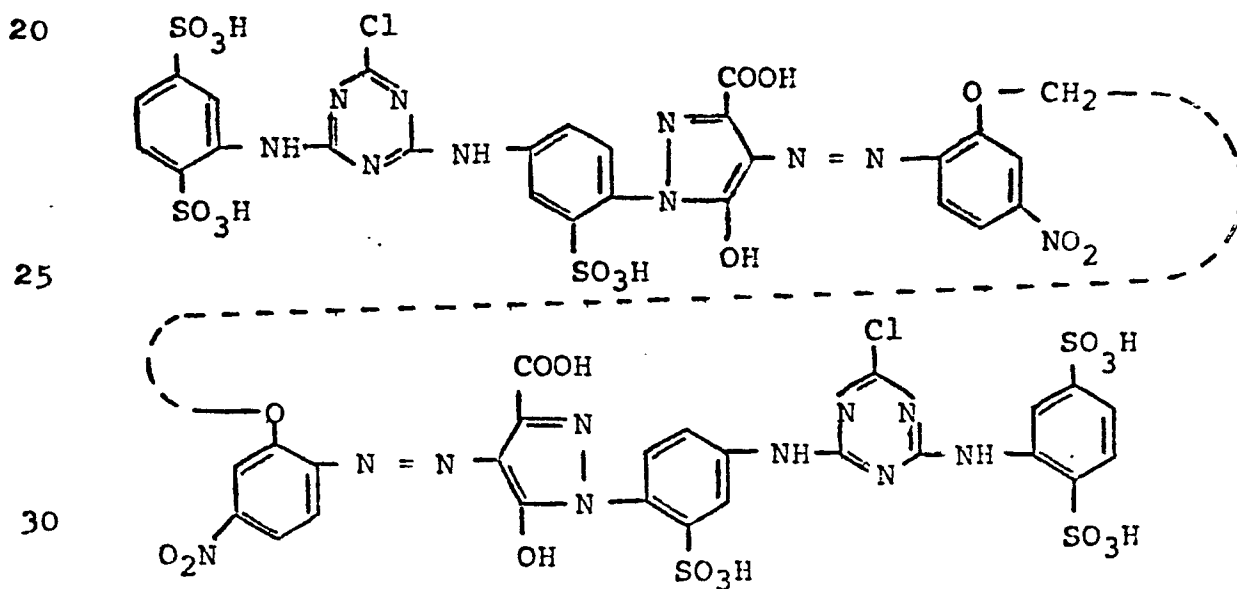
enthält. Dieser Farbstoff färbt nach üblichen Applikations-  
und Fixierverfahren für Reaktivfarbstoffe Cellulosefaser-  
materialien in gelbstichig roten Nuancen von sehr guten  
Echtheiten.

#### Beispiel 6:

Gemäß Beispiel 5 wird in einem halben Reaktionsansatz  
Cyanurchlorid mit Anilin-2,5-disulfonsäure umgesetzt. Zu  
der so erhaltenen klaren Lösung gibt man eine Lösung von  
15,6 Teilen 1-(4'-Amino-2'-sulfo-phenyl)-pyrazolon(5)-  
3-carbonsäure und 7,0 Teile Natriumcarbonat in 100 Teilen  
Wasser unter Einhaltung eines pH-Wertes von 5,5 bis 6,5.  
Das Reaktionsgemisch rührt man dann unter Erhöhen der Tem-  
peratur auf 25 - 28°C weitere 5 Stunden unter Einhaltung  
des angegebenen pH-Bereiches durch portionsweise Zugabe  
von Natriumbicarbonat. Die so erhaltene Lösung der Kupp-  
lungskomponente läßt man sodann langsam in eine Tetra-  
zoniumsalzlösung einlaufen, die wie folgt hergestellt  
wird:  
8,0 Teile Bis-(5-nitro-2-amino-phenoxy)-methan werden in  
200 Volumenteile konzentrierte Salzsäure eingerührt und  
durch Erwärmen auf 70°C gelöst. Diese Lösung gießt man  
auf 200 Teile Eis und tetrazotiert sodann das Diamin bei  
einer Temperatur von 0 - 5°C mit 10 Volumenteilen 5n-  
Natriumnitritlösung. Man rührt etwa 100 Minuten lang bei

einer Temperatur von 2 - 6°C nach und zerstört anschließend überschüssige salpetrige Säure mit Amidosulfonsäure. Sodann wird ein pH-Wert von 5,5 bis 6,0 durch portionsweises Eintragen von 156 Teilen Natriumbicarbonat eingestellt.

Die Kupplung erfolgt bei einem pH-Wert von 5,5 bis 6,5 und bei einer Temperatur von 14 - 18°C innerhalb von 16 Stunden unter Rühren; die erhaltene Farbstofflösung wird sodann auf 60°C erwärmt mit 5 Teilen Kieselgur geklärt. Aus dem Filtrat wird der Farbstoff mit 85 Teilen Natriumchlorid ausgefällt, die Suspension 3 Stunden bei 8 - 10°C nachgerührt, abgesaugt, der Rückstand mit 5 %iger Natriumchloridlösung gewaschen und bei 65°C unter reduziertem Druck getrocknet. Nach dem Mahlen erhält man 61 Teile eines hellbraunen Farbstoffpulvers, das etwa 38 Teile des Farbstoffes der Formel (geschrieben in Form der freien Säure)



enthält. Dieser Farbstoff färbt unter Anwendung von für Reaktivfarbstoffe üblichen Applikations- und Fixierverfahren Cellulosefasermaterialien in gelbbraunen Tönen mit sehr guten Echtheiten.

Beispiele 7 bis 119:

Verfährt man in erfindungsgemäßer Weise zur Herstellung der erfindungsgemäßen Farbstoffe der allgemeinen Formel (1), so beispielsweise gemäß den Verfahrensweisen der Beispiele 1  
5 bis 6, erhält man unter Tetrazotierung und Kupplung der in den nachfolgenden Tabellenbeispiele genannten Diamine als Tetrazokomponenten mit den dort entsprechend genannten Verbindungen als Kupplungskomponente die entsprechenden erfindungsgemäßen Farbstoffe der allgemeinen Formel (1), die  
10 ebenfalls hydroxygruppenhaltige und carbonamidgruppenhaltige Fasermaterialien, insbesondere Cellulosefasermaterialien, wie Baumwolle, in den in den Beispielen genannten Farbtönen mit guten Echtheiten färben.

| Bsp. | Tetrazokomponente                           | Kupplungskomponente                                                                                                                          | Farbton     |
|------|---------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| 7    | Bis-(5-nitro-2-amino-phenoxy)-methan        | primäres Kondensationsprodukt aus<br>1 Mol 1-Amino-8-naphthol-3,6-di-<br>sulfonsäure mit 1 Mol Cyanurchlorid                                 | rotviolett  |
| 8    | Bis-(3-amino-phenoxy)-methan                | dito                                                                                                                                         | blaust. rot |
| 9    | Bis-(4-amino-phenoxy)-methan                | dito                                                                                                                                         | rubin       |
| 10   | Bis-(3-nitro-4-amino-phenoxy)-methan        | dito                                                                                                                                         | rotviolett  |
| 11   | Bis-(2-amino-phenoxy)-methan-dihydrochlorid | sek. Kondensationsprodukt aus 1 Mol<br>1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfon-<br>säure und 1 Mol Anilin-3-sulfon-<br>säure mit 1 Mol Cyanurfluorid | blaust. rot |
| 12   | Bis-(3-amino-phenoxy)-methan                | dito                                                                                                                                         | blaust. rot |
| 13   | Bis-(4-amino-phenoxy)-methan                | dito                                                                                                                                         | rubin       |
| 14   | Bis-(5-nitro-2-amino-phenoxy)-methan        | dito                                                                                                                                         | rotviolett  |
| 15   | Bis-(3-nitro-4-amino-phenoxy)-methan        | dito                                                                                                                                         | rotviolett  |

|    |                                                 |                                                                                                                                                  |             |
|----|-------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| 16 | Bis-(2-amino-phenoxy)-<br>methan-dihydrochlorid | sek. Kondensationsprodukt aus 1 Mol<br>1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure<br>und 1 Mol Anilin-3-sulfonsäure mit<br>1 Mol Cyanurchlorid         | blaust. rot |
| 17 | Bis-(3-amino-phenoxy)-<br>methan                | dito                                                                                                                                             | blaust. rot |
| 18 | Bis-(4-amino-phenoxy)-<br>methan                | dito                                                                                                                                             | rubin       |
| 19 | Bis-(3-nitro-4-amino-<br>phenoxy)-methan        | dito                                                                                                                                             | rotviolett  |
| 20 | Bis-(5-nitro-2-amino-<br>phenoxy)-methan        | dito                                                                                                                                             | rotviolett  |
| 21 | Bis-(2-amino-phenoxy)-<br>methan-dihydrochlorid | sek. Kondensationsprodukt aus 1 Mol<br>1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfon-<br>säure und 1 Mol Anilin mit 1 Mol<br>Cyanurchlorid                     | blaust. rot |
| 22 | Bis-(3-amino-phenoxy)-<br>methan                | dito                                                                                                                                             | blaust. rot |
| 23 | Bis-(4-amino-phenoxy)-<br>methan                | dito                                                                                                                                             | rubin       |
| 24 | Bis-(3-amino-phenoxy)-<br>methan                | sek. Kondensationsprodukt aus 1 Mol<br>1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfon-<br>säure und 1 Mol Anilin-2,5-disulfon-<br>säure mit 1 Mol Cyanurchlorid | blaust. rot |

0014432

|    |                                             |      |                                                                                                                                          |            |    |
|----|---------------------------------------------|------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|----|
| 25 | Bis-(4-amino-phenoxy)-methan                | dito | sek. Kondensationsprodukt aus 1 Mol 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure und 1 Mol Anilin-4-β-sulfatoäthylsulfon mit 1 Mol Cyanurchlorid | blaut. rot | 1  |
| 26 | Bis-(3-amino-phenoxy)-methan                | dito | sek. Kondensationsprodukt aus 1 Mol 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure und 1 Mol Anilin-4-β-sulfatoäthylsulfon mit 1 Mol Cyanurchlorid | blaut. rot | 26 |
| 27 | Bis-(4-amino-phenoxy)-methan                | dito | sek. Kondensationsprodukt aus 1 Mol 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure und 1 Mol Anilin-4-β-sulfatoäthylsulfon mit 1 Mol Cyanurchlorid | blaut. rot | 1  |
| 28 | Bis-(3-nitro-4-amino-phenoxy)-methan        | dito | sek. Kondensationsprodukt aus 1 Mol 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure und 1 Mol Anilin-4-β-sulfatoäthylsulfon mit 1 Mol Cyanurchlorid | blaut. rot |    |
| 29 | Bis-(5-nitro-2-amino-phenoxy)-methan        | dito | sek. Kondensationsprodukt aus 1 Mol 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure und 1 Mol Anilin-4-β-sulfatoäthylsulfon mit 1 Mol Cyanurchlorid | blaut. rot |    |
| 30 | Bis-(2-amino-phenoxy)-methan-dihydrochlorid | dito | sek. Kondensationsprodukt aus 1 Mol 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure und 1 Mol Anilin-4-β-sulfatoäthylsulfon mit 1 Mol Cyanurchlorid | blaut. rot |    |
| 31 | Bis-(3-amino-phenoxy)-methan                | dito | sek. Kondensationsprodukt aus 1 Mol 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure und 1 Mol Anilin-4-β-sulfatoäthylsulfon mit 1 Mol Cyanurchlorid | blaut. rot |    |
| 32 | Bis-(4-amino-phenoxy)-methan                | dito | sek. Kondensationsprodukt aus 1 Mol 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure und 1 Mol Anilin-4-β-sulfatoäthylsulfon mit 1 Mol Cyanurchlorid | blaut. rot |    |
| 33 | Bis-(2-amino-phenoxy)-methan-dihydrochlorid | dito | sek. Kondensationsprodukt aus 1 Mol 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure und 1 Mol Anilin-4-β-sulfatoäthylsulfon mit 1 Mol Cyanurchlorid | blaut. rot |    |

0014432

|    |                                                 |                                                                                                                                |            |
|----|-------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 34 | Bis-(3-amino-phenoxy)-<br>methan                | dito                                                                                                                           | rot        |
| 35 | Bis-(4-amino-phenoxy)-<br>methan                | dito                                                                                                                           | rot        |
| 36 | Bis-(2-amino-phenoxy)-<br>methan-dihydrochlorid | prim. Kondensationsprodukt aus 1 Mol<br>1-Amino-8-naphthol-4,6-disulfonsäure<br>mit 1 Mol Cyanurchlorid                        | rot        |
| 37 | Bis-(3-amino-phenoxy)-<br>methan                | dito                                                                                                                           | rot        |
| 38 | Bis-(4-amino-phenoxy)-<br>methan                | dito                                                                                                                           | rot        |
| 39 | Bis-(3-nitro-4-amino-<br>phenoxy)-methan        | dito                                                                                                                           | rotviolett |
| 40 | Bis-(2-amino-phenoxy)-<br>methan-dihydrochlorid | sek. Kondensationsprodukt aus 1 Mol<br>1-Amino-8-naphthol-4,6-disulfonsäure<br>und 1 Mol Ammoniak mit 1 Mol Cyanur-<br>chlorid | rot        |
| 41 | Bis-(3-amino-phenoxy)-<br>methan                | dito                                                                                                                           | rot        |
| 42 | Bis-(4-amino-phenoxy)-<br>methan                | dito                                                                                                                           | rot        |
| 43 | Bis-(3-nitro-4-amino-<br>phenoxy)-methan        | dito                                                                                                                           | rotviolett |

|    |                                                 |                                                                                                                                                                                    |     |
|----|-------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 44 | Bis-(2-amino-phenoxy)-<br>methan-dihydrochlorid | sek. Kondensationsprodukt aus 1 Mol<br>1-Amino-8-naphthol-4,6-disulfonsäure<br>und 1 Mol 2,5-Dimethoxy-4- $\beta$ -sulfato-<br>äthylsulfonyl-anilin mit 1 Mol Cyanur-<br>chlorid   | rot |
| 45 | Bis-(3-amino-phenoxy)-<br>methan                | dito                                                                                                                                                                               | rot |
| 46 | Bis-(4-amino-phenoxy)-<br>methan                | dito                                                                                                                                                                               | rot |
| 47 | Bis-(2-amino-phenoxy)-<br>methan-dihydrochlorid | sek. Kondensationsprodukt aus 1 Mol<br>2-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure<br>und 1 Mol 2-Methoxy-5-methyl-4- $\beta$ -<br>sulfatoäthyl-sulfonylanilin mit 1 Mol<br>Cyanurchlorid | rot |
| 48 | Bis-(3-amino-phenoxy)-<br>methan                | dito                                                                                                                                                                               | rot |
| 49 | Bis-(4-amino-phenoxy)-<br>methan                | dito                                                                                                                                                                               | rot |
| 50 | Bis-(2-amino-phenoxy)-<br>methan-dihydrochlorid | sek. Kondensationsprodukt aus 1 Mol<br>2-Amino-5-naphthol-1,7-disulfonsäure<br>und 1 Mol 4- $\beta$ -Thiosulfatoäthylsul-<br>fonyl-anilin mit 1 Mol Cyanurchlorid                  | rot |
| 51 | Bis-(3-amino-phenoxy)-<br>methan                | dito                                                                                                                                                                               | rot |

|    |                                                 |                                                                                                                                                       |             |
|----|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| 52 | Bis-(4-amino-phenoxy)-<br>methan                | dito                                                                                                                                                  | rot         |
| 53 | Bis-(2-amino-phenoxy)-<br>methan-dihydrochlorid | sek. Kondensationsprodukt aus 1 Mol<br>2-Amino-5-naphthol-7-sulfonsäure und<br>1 Mol Anilin-2,5-disulfonsäure mit<br>1 Mol Cyanurchlorid              | orange      |
| 54 | Bis-(3-amino-phenoxy)-<br>methan                | dito                                                                                                                                                  | gelbst. rot |
| 55 | Bis-(2-amino-phenoxy)-<br>methan-dihydrochlorid | sek. Kondensationsprodukt aus 1 Mol<br>2-Amino-8-naphthol-6-sulfonsäure und<br>1 Mol Anilin-2,5-disulfonsäure mit<br>1 Mol Cyanurchlorid              | rot         |
| 56 | Bis-(3-amino-phenoxy)-<br>methan                | dito                                                                                                                                                  | rot         |
| 57 | Bis-(4-amino-phenoxy)-<br>methan                | dito                                                                                                                                                  | rot         |
| 58 | Bis-(3-nitro-4-amino-<br>phenoxy)-methan        | dito                                                                                                                                                  | rubin       |
| 59 | Bis-(5-nitro-2-amino-<br>phenoxy)-methan        | dito                                                                                                                                                  | korinth     |
| 60 | Bis-(2-amino-phenoxy)-<br>methan-dihydrochlorid | sek. Kondensationsprodukt aus 1 Mol<br>2-Methyl-1-amino-8-naphthol-6-sulfon-<br>säure und 1 Mol Anilin-2,5-disulfon-<br>säure mit 1 Mol Cyanurchlorid | orange      |

|    |                                                 |                                                                                                                                                     |         |
|----|-------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|
| 61 | Bis-(3-amino-phenoxy)-<br>methan                | dito                                                                                                                                                | orange  |
| 62 | Bis-(4-amino-phenoxy)-<br>methan                | sek. Kondensationsprodukt aus 1 Mol<br>2-Methyl-amino-5-naphthol-7-sulfon-<br>säure und 1 Mol Anilin-2,5-disul-<br>fonsäure mit 1 Mol Cyanurchlorid | rot     |
| 63 | Bis-(3-amino-phenoxy)-<br>methan                | dito                                                                                                                                                | rot     |
| 64 | Bis-(4-amino-phenoxy)-<br>methan                | sek. Kondensationsprodukt aus 1 Mol<br>1-Amino-8-naphthol-4-sulfonsäure<br>und 1 Mol Methyltaurin mit 1 Mol Cyanur-<br>chlorid                      | rot     |
| 65 | Bis-(3-amino-phenoxy)-<br>methan                | dito                                                                                                                                                | rot     |
| 66 | Bis-(4-amino-phenoxy)-<br>methan                | sek. Kondensationsprodukt aus 1 Mol<br>1-Amino-5-naphthol-7-sulfonsäure und<br>1 Mol $\beta$ -Sulfatoäthylamin mit 1 Mol<br>Cyanurchlorid           | rot     |
| 67 | Bis-(3-nitro-4-amino-<br>phenoxy)-methan        | dito                                                                                                                                                | korinth |
| 68 | Bis-(2-amino-phenoxy)-<br>methan-dihydrochlorid | dito                                                                                                                                                | rot     |

|    |                                                  |                                                                                                                                                               |      |
|----|--------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| 69 | Bis-(2-amino-phenoxy) -<br>methan-dihydrochlorid | 1-(4'-β-Sulfatoäthylsulfonyl-phenyl) -<br>pyrazol-5-on-3-carbonsäure                                                                                          | gelb |
| 70 | Bis-(3-amino-phenoxy) -<br>methan                | dito                                                                                                                                                          | gelb |
| 71 | Bis-(4-amino-phenoxy) -<br>methan                | dito                                                                                                                                                          | gelb |
| 72 | Bis-(3-amino-phenoxy) -<br>methan                | 1-(2'-Methoxy-5'-β-sulfato-äthyl-<br>sulfonyl-phenyl)-pyrazol-5-on-3-<br>carbonsäure                                                                          | gelb |
| 73 | Bis-(4-amino-phenoxy) -<br>methan                | dito                                                                                                                                                          | gelb |
| 74 | Bis-(2-amino-phenoxy) -<br>methan-dihydrochlorid | dito                                                                                                                                                          | gelb |
| 75 | dito                                             | sek. Kondensationsprodukt aus 1 Mol<br>1-(2'-Sulfo-4'-amino-phenyl)-pyrazol-<br>5-on-3-carbonsäure und 1 Mol Taurin<br>mit 1 Mol Cyanurchlorid                | gelb |
| 76 | Bis-(4-amino-phenoxy) -<br>methan                | dito                                                                                                                                                          | gelb |
| 77 | Bis-(3-amino-phenoxy) -<br>methan                | dito                                                                                                                                                          | gelb |
| 78 | Bis-(3-amino-phenoxy) -<br>methan                | sek. Kondensationsprodukt aus 1 Mol<br>1-(2'-Sulfo-5'-amino-phenyl)-pyrazol-<br>5-on-3-carbonsäure und 1 Mol Anilin-<br>3-sulfonsäure mit 1 Mol Cyanurchlorid | gelb |

|    |                                                  |                                                                                                                                                                                 |      |
|----|--------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| 79 | Bis-(4-amino-phenoxy) -<br>methan                | dito                                                                                                                                                                            | gclb |
| 80 | Bis-(2-amino-phenoxy) -<br>methan-dihydrochlorid | sek. Kondensationsprodukt aus 1 Mol<br>1-(2'-Sulfo-5'-amino-phenyl)-pyrazol-<br>5-on-3-carbonsäure-methylester und 1<br>Mol Anilin-2,5-disulfonsäure mit 1 Mol<br>Cyanurchlorid | gelb |
| 81 | Bis-(3-amino-phenoxy) -<br>methan                | dito                                                                                                                                                                            | gelb |
| 82 | Bis-(4-amino-phenoxy) -<br>methan                | dito                                                                                                                                                                            | gelb |
| 83 | dito                                             | 1-(2'-Methyl-5'- $\beta$ -sulfatoäthylsulfonyl-<br>phenyl)-pyrazol-5-on-3-carbonsäure                                                                                           | gelb |
| 84 | Bis-(3-amino-phenoxy) -<br>methan                | dito                                                                                                                                                                            | gelb |
| 85 | dito                                             | prim. Kondensationsprodukt von 1 Mol<br>1-(2'-Methyl-3'-sulfo-5'-amino-phenyl)-<br>pyrazol-5-on-3-carbonsäure mit 1 Mol<br>Cyanurchlorid                                        | gelb |
| 86 | Bis-(2-amino-phenoxy) -<br>methan-dihydrochlorid | dito                                                                                                                                                                            | gelb |
| 87 | Bis-(4-amino-phenoxy) -<br>methan                | dito                                                                                                                                                                            | gelb |

|    |                                                 |                                                                                                                                                           |      |
|----|-------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| 88 | Bis-(2-amino-phenoxy)-<br>methan-dihydrochlorid | sek. Kondensationsprodukt von 1 Mol<br>1-Amino-4-acetoacetylamino-benzol-2-<br>sulfonsäure und 1 Mol Anilin-3-sul-<br>fonsäure mit 1 Mol Cyanurchlorid    | gelb |
| 89 | Bis-(4-amino-phenoxy)-<br>methan                | dito                                                                                                                                                      | gelb |
| 90 | Bis-(4-amino-phenoxy)-<br>methan                | prim. Kondensationsprodukt von 1 Mol<br>1-Amino-4-acetoacetylamino-benzol-2-<br>sulfonsäure mit 1 Mol Cyanurchlorid                                       | gelb |
| 91 | Bis-(2-amino-phenoxy)-<br>methan-dihydrochlorid | dito                                                                                                                                                      | gelb |
| 92 | Bis-(3-nitro-4-amino-<br>phenoxy)-methan        | dito                                                                                                                                                      | gelb |
| 93 | Bis-(2-amino-phenoxy)-<br>methan-dihydrochlorid | sek. Kondensationsprodukt von 1 Mol<br>1-Amino-3-acetoacetylamino-benzol-<br>4-sulfonsäure und 1 Mol Anilin-2,5-<br>disulfonsäure mit 1 Mol Cyanurchlorid | gelb |
| 94 | Bis-(4-amino-phenoxy)-<br>methan                | dito                                                                                                                                                      | gelb |
| 95 | dito                                            | sek. Kondensationsprodukt von 1 Mol<br>1-Amino-3-acetoacetylamino-benzol-<br>4-sulfonsäure und 1 Mol Anilin-3-<br>sulfonsäure mit 1 Mol Cyanurchlorid     | gelb |

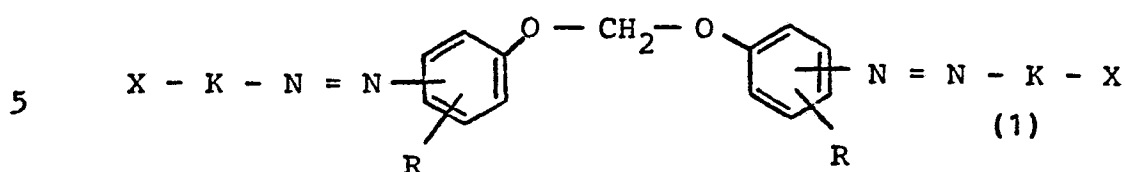
|     |                                                 |                                                                                                                                                                       |             |
|-----|-------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| 96  | Bis-(2-amino-phenoxy)-<br>methan-dihydrochlorid | dito                                                                                                                                                                  | gelb        |
| 97  | Bis-(3-nitro-4-amino-<br>phenoxy)-methan        | dito                                                                                                                                                                  | gelb        |
| 98  | Bis-(2-amino-phenoxy)-<br>methan-dihydrochlorid | 2-Acetoacetylamino-8- $\beta$ -sulfatoäthylsul-<br>fonyl-naphthalin-6-sulfonsäure                                                                                     | gelb        |
| 99  | Bis-(4-amino-phenoxy)-<br>methan                | dito                                                                                                                                                                  | gelb        |
| 100 | dito                                            | 2-Acetoacetylamino-8- $\beta$ -thiosulfatoäthyl-<br>sulfonyl-naphthalin-6-sulfonsäure                                                                                 | gelb        |
| 101 | Bis-(2-amino-phenoxy)-<br>methan-dihydrochlorid | dito                                                                                                                                                                  | gelb        |
| 102 | dito                                            | sek. Kondensationsprodukt aus 1 Mol<br>1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure<br>und 1 Mol 2-Amino-anisol-4- $\beta$ -phosphato-<br>äthylsulfon mit 1 Mol Cyanurchlorid | blaust. rot |
| 103 | Bis-(3-amino-phenoxy)-<br>methan                | dito                                                                                                                                                                  | blaust. rot |
| 104 | Bis-(4-amino-phenoxy)-<br>methan                | dito                                                                                                                                                                  | rubin       |
| 105 | Bis-(5-nitro-2-amino-<br>phenoxy)-methan        | dito                                                                                                                                                                  | rotviolett  |
| 106 | Bis-(3-nitro-4-amino-<br>phenoxy)-methan        | dito                                                                                                                                                                  | rotviolett  |

|     |                                                 |                                                                                                                                                      |             |
|-----|-------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| 107 | dito                                            | sek. Kondensationsprodukt aus 1 Mol<br>1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure<br>und 1 Mol 4-β-Sulfatoäthylsulfonyl-<br>anilin mit 1 Mol Cyanurfluorid | rotviolett  |
| 108 | Bis-(5-nitro-2-amino-<br>phenoxy)-methan        | dito                                                                                                                                                 | rotviolett  |
| 109 | Bis-(2-amino-phenoxy)-<br>methan-dihydrochlorid | dito                                                                                                                                                 | blaust. rot |
| 110 | Bis-(3-amino-phenoxy)-<br>methan                | dito                                                                                                                                                 | blaust. rot |
| 111 | Bis-(4-amino-phenoxy)-<br>methan                | dito                                                                                                                                                 | rubin       |
| 112 | dito                                            | prim. Kondensationsprodukt aus 1 Mol<br>1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure<br>mit 1 Mol Cyanurbromid                                               | rubin       |
| 113 | Bis-(2-amino-phenoxy)-<br>methan-dihydrochlorid | dito                                                                                                                                                 | blaust. rot |
| 114 | Bis-(3-amino-phenoxy)-<br>methan                | dito                                                                                                                                                 | blaust. rot |
| 115 | Bis-(5-nitro-2-amino-<br>phenoxy)-methan        | dito                                                                                                                                                 | rotviolett  |
| 116 | Bis-(3-nitro-4-amino-<br>phenoxy)-methan        | dito                                                                                                                                                 | rotviolett  |

|     |                                          |                                                                                                |             |
|-----|------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| 117 | Bis-(3-nitro-4-amino-<br>phenoxy)-methan | 2-(N- $\beta$ -Sulfatoäthylsulfonyl-N-methyl-<br>amino)-5-hydroxynaphthalin-7-sulfon-<br>säure | rot         |
| 118 | Bis-(3-amino-phenoxy)-<br>methan         | dito                                                                                           | orange      |
| 119 | Bis-(4-amino-phenoxy)-<br>methan         | dito                                                                                           | gelbst. rot |

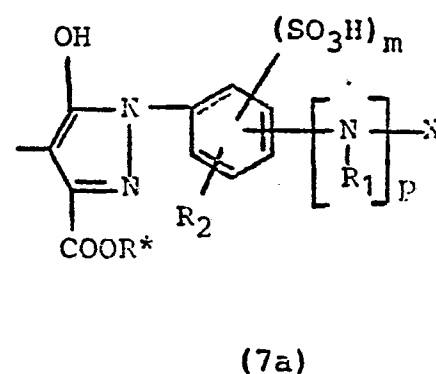
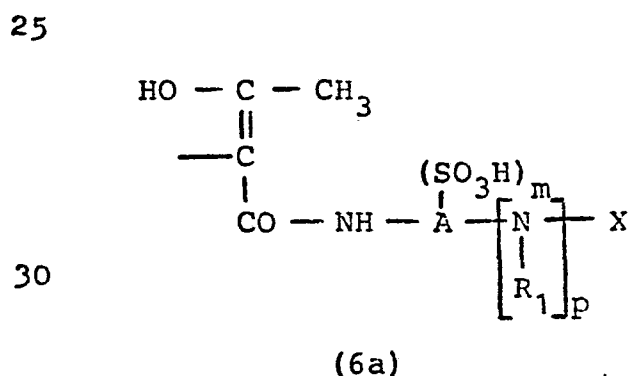
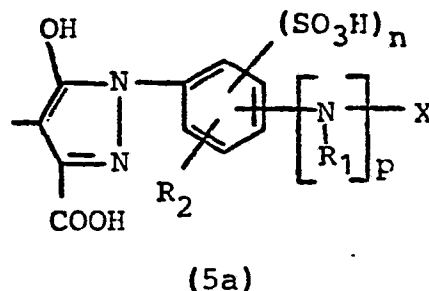
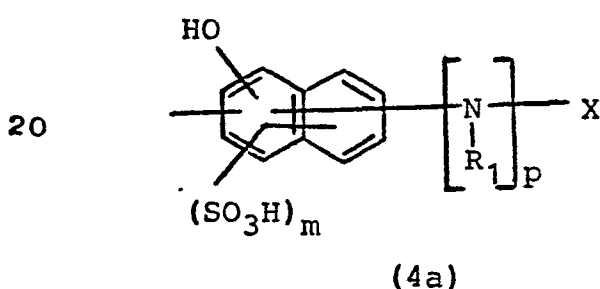
Patentansprüche:

1. Wasserlösliche, faserreaktive Disazofarbstoffe der allgemeinen Formel (1)



in welcher R jeweils die gleiche Bedeutung hat und für ein Wasserstoffatom oder eine Nitrogruppe steht, K den Rest einer sulfo- und/oder carboxygruppenhaltigen Kupplungskomponente bedeutet und X eine faserreaktive Gruppe darstellt.

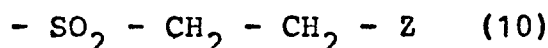
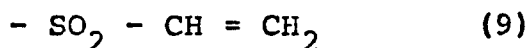
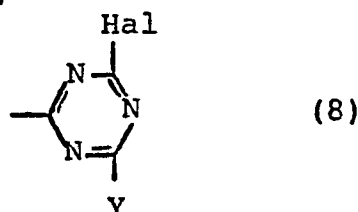
2. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel (1) der Formelrest X-K- bzw. -K-X einen Rest aus der Gruppe der Formeln (4a), (5a), (6a) und (7a)



in welchen X die in Anspruch 1 genannte Bedeutung hat, m die Zahl 1 oder 2 und n und p jedes die

Zahl Null oder 1 ist, wobei m, n und p gleich oder verschieden voneinander sein können,  $R_1$  ein Wasserstoffatom oder eine niedere Alkylgruppe ist,  $R_2$  ein Wasserstoffatom, ein Chlor- oder Bromatom, eine niedere Alkylgruppe oder eine niedere Alkoxygruppe ist, A den Benzol- oder Naphthalinkern bedeutet und  $R^*$  für eine niedere Alkylgruppe steht, wobei  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R^*$  gleich oder verschieden voneinander sein können,  
 und wobei in Formel (4a) die freie Bindung im Naphthalinkern zur Azogruppe ortho-ständig zur Hydroxygruppe steht.

3. Verbindungen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß X für einen Rest der Formel (8), (9) oder (10)



steht, in welchen bedeuten:

Hal ist ein Fluor-, Chlor- oder Bromatom oder die Sulfonsäuregruppe;

Y ist ein Chlor- oder Bromatom oder eine Gruppe der allgemeinen Formel  $-S-R'$  oder der allgemeinen Formel  $-O-R''$ ,

in welchen

$R'$  niederes Alkyl, substituiertes niederes Alkyl, Phenyl, substituiertes Phenyl oder den Benzthiazolyl(2)-Rest bedeutet,

$R''$  ein Wasserstoffatom, niederes Alkyl, substituiertes

niederes Alkyl, Phenyl oder substituiertes Phenyl bedeutet, oder

Y ist eine Aminogruppe der allgemeinen Formel  $-NR_3R_4$ , in welcher

5  $R_3$  ein Wasserstoffatom, ein gegebenenfalls substituierter niederer aliphatischer Rest, ein gegebenenfalls substituierter araliphatischer Rest oder ein cycloaliphatischer Rest ist, und

10  $R_4$  für ein Wasserstoffatom, einen gegebenenfalls substituierten niederen aliphatischen Rest, für einen gegebenenfalls substituierten aromatischen Rest, für einen gegebenenfalls substituierten araliphatischen Rest, für eine Hydroxygruppe oder eine niedere Alkoxygruppe oder für eine gegebenenfalls substituierte Aminogruppe steht,

oder in welcher

20  $R_3$  und  $R_4$  zusammen mit dem Stickstoffatom einen heterocyclischen Ring mit einem Alkylenrest von 2 bis 8 C-Atomen bilden oder einen heterocyclischen Ring bilden, der einen, zwei oder drei niedere Alkylenreste und 1 oder 2 Heteroatome enthält;

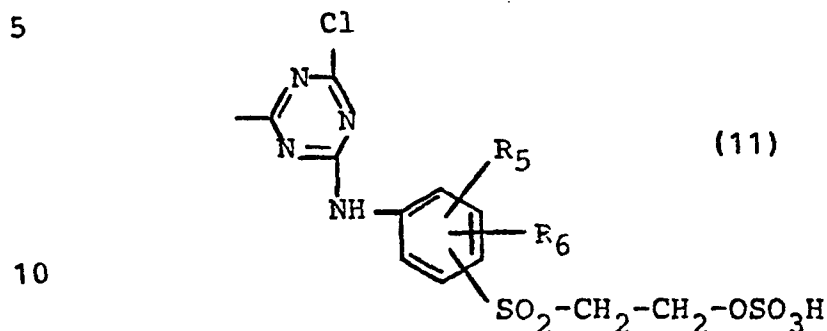
Z ist eine unter der Einwirkung eines Alkalis abspaltbare Gruppe.

25 4. Verbindungen nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß im Rest der allgemeinen Formel (10) die Gruppe Z ein Chloratom, die Sulfato-, Thiosulfato-, Phosphato-, Acetyloxy-, Dimethylamino- oder Diäthylamino-Gruppe ist.

30 5. Verbindungen nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß im Rest der allgemeinen Formel (8) Hal eine Fluor- oder ein Chloratom ist und Y eine der in Anspruch 3 genannten Bedeutungen hat.

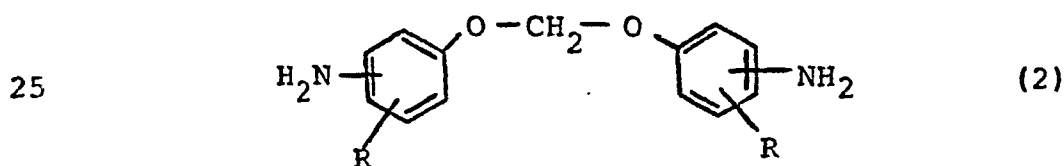
35

6. Verbindungen nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Rest der allgemeinen Formel (8) ein Rest der allgemeinen Formel (11)



ist, worin  $R_5$  ein Wasserstoffatom, ein Chlor- oder Bromatom oder eine Methyl-, Methoxy-, Carboxy- oder Sulfogruppe darstellt und  $R_6$  ein Wasserstoffatom oder ein Chloratom oder eine Methyl- oder Methoxygruppe bedeutet.

7. Verfahren zur Herstellung der Farbstoffe der allgemeinen Formel (1) nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine aromatische Diamino-Verbindung der allgemeinen Formel (2)



in welcher R die in Anspruch 1 genannte Bedeutung hat, tetrazotiert und mit der äquivalenten Menge einer Kupplungskomponente der allgemeinen Formel (3)



mit K und X der in Anspruch 1 genannten Bedeutung kuppelt.

8. Verwendung der Farbstoffe nach Anspruch 1 zum Färben und Bedrucken von hydroxygruppenhaltigen oder carbonamidgruppenhaltigem Fasermaterial.